

## PRODUCTION OF MODIFIED POLYSILOXANE

Publication number: JP7278310

Publication date: 1995-10-24

Inventor: ITO KOJI; NAKAMURA GENICHI; YOSHIMATSU AKIRA

Applicant: KAO CORP

Classification:

- international: C08G77/442; C08G77/38; C08G77/42; C08G77/00; (IPC1-7): C08G77/442

- european:

Application number: JP19940069478 19940407

Priority number(s): JP19940069478 19940407

Report a data error here

### Abstract of JP7278310

**PURPOSE:** To obtain the subject polymer excellent in lubricating property, safety, etc., and useful for cosmetics, etc., in high purity without almost producing a by-product by obtaining a living PE from ethylene, modifying the living PE with a specific Si compound, subjecting the resultant polymer to equilibration polymerization and neutralizing and dehydrating the resultant product. **CONSTITUTION:** Ethylene is subjected to living anion polymerization using a 1-6C alkyl lithium/tert-diamine-based initiator to afford a living PE and the living PE is reacted with a compound of formula I [R1 and R2 each is a 1-6C alkyl; (p) is 3-7] and the reaction product is, as necessary, subjected to silanolation by acid treatment to afford a polymer of formula II [R4 is a 1-6C alkyl; A is H or Li; (s) is 1-7; (n) is 1-300] and the polymer of formula II is subjected to equilibration polymerization with a compound of formula I and a compound of formula III [(q) >= 1] in the presence of an acid or base catalyst and the resultant product is neutralized and dehydrated to provide the objective polymer of formula IV [R3 is an average 16-600C straight-chain or branched saturated hydrocarbon group; (r) >= 0].

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-278310

(43)公開日 平成7年(1995)10月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 77/442

識別記号

NUK

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-69478

(22)出願日 平成6年(1994)4月7日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 伊藤 康志

和歌山県和歌山市西浜1130

(72)発明者 中村 元一

和歌山県和歌山市木ノ本950-14

(72)発明者 吉松 明

和歌山県和歌山市弘西674-50

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

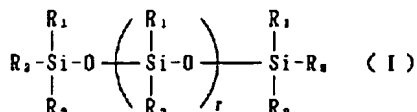
(54)【発明の名称】 変性ポリシロキサン製造方法

(57)【要約】

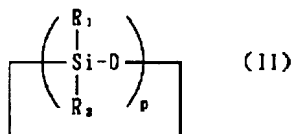
【目的】 分子末端に長鎖炭化水素基を有する変性ポリシロキサンの製造法の提供。

【構成】  $C_{1-6}$  のアルキルリチウム/3級ジアミン系開始剤を用いエチレンをリビング重合させ、これに環状シロキサン (II) を反応させ、更に環状シロキサン (I)、鎖状シロキサン (IV) 又はこれらの混合物を平衡化重合し、得られた生成物を中和、脱水することにより、変性ポリシロキサン (I) を得る。

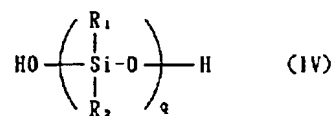
【化1】



【化2】



【化3】



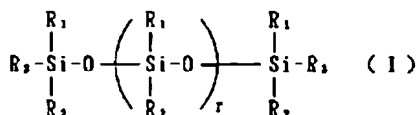
( $R_1$  及び  $R_2$  は  $C_{1-6}$  のアルキル基、 $R_3$  は平均炭素数16~600の飽和炭化水素基、 $p$  は3~7の数、 $q$  は1以上の数、 $r$  は0以上の数である。)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記工程(1)、(2)、(3)及び(4)をこの順に行うことを特徴とする式(1)で表される分子末端に長鎖炭化水素基を有する変性ポリシロキサン製造法。

## 【化1】

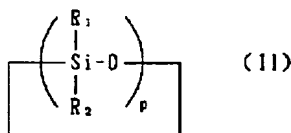


(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $(r+2)$ 個の $R_1$ 及び $(r+2)$ 個の $R_2$ は同一でも異なってもよい。 $R_3$ は平均炭素数16から600の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基であり、 $r$ は0以上の数である。)

(1) 炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム/3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビングアニオン重合させる工程。

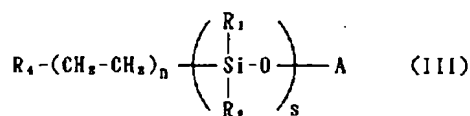
(2) 上記工程(1)で得られたリビングポリエチレンに式(II)で表される環状シロキサンを反応させ、必要に応じて酸処理によりシラノール化して、式(III)で表される分子片末端にシラノール基あるいはシラノレート基を有する変性ポリエチレンを得る工程。

## 【化2】



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $p$ 個の $R_1$ 及び $p$ 個の $R_2$ は同一でも異なってもよい。 $p$ は3～7の数である。)

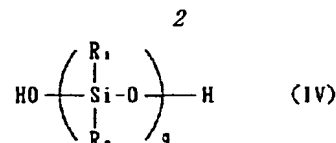
## 【化3】



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は式(II)と同じ意味を示し、 $s$ は1～7の数を示す。 $R_4$ は炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキル基であり、 $A$ は水素又はリチウムであり、 $n$ は1～300の数である。)

(3) 上記工程(2)で得られた式(III)で表される変性ポリエチレンと、前述の式(II)で表される環状シロキサン、次式(IV)で表される両末端に水酸基を有する鎖状シロキサン又はこれらの混合物を酸触媒又は塩基触媒存在下、平衡化重合する工程。

## 【化4】



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $q$ 個の $R_1$ 及び $q$ 個の $R_2$ は同一でも異なってもよい。さらに、式(II)における $R_1$ 、 $R_2$ とは同一でも異なってもよい。 $q$ は1以上の数である。)

(4) 上記工程(3)で得られた生成物を中和、脱水する工程。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は分子末端に長鎖炭化水素基を有する変性ポリシロキサンの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】長鎖アルキル基を有するポリシロキサンは置換基としてメチル基のみを有するポリジメチルシロキサンに比べ、潤滑性、炭化水素材料との混和性に優れているため、化粧品原料、離型剤、潤滑剤など広範囲にわたって利用されている。特に末端に長鎖アルキル基を有するポリシロキサンの用途として、最近、皮膚保護剤としての利用法が提案されている(米国特許第5232693号参照)。

【0003】しかし、末端に長鎖アルキル基を有するポリシロキサンのこれまでの合成法は、末端に $Si-H$ 基を有するポリシロキサンに白金触媒下、1-オレフィンと反応させる方法である。そのため、アルキル基成分の分子量が低いものでなければ合成しにくく、高融点化が困難であり、合成し得るアルキル基は分岐を持たない直鎖状のものが多く、結晶化の制御が困難であった。また、この合成法では $Si-H$ 末端が残存する恐れがあるが、それを避けるためにオレフィンを過剰に用いることが常法となっている。しかも、残存オレフィンの除去は困難であり、更に重金属触媒も生成物に残存するという欠点を有する。

【0004】従って、これらの問題を解決し、構造制御が容易且つ精密であり、原料の残存、副生成物の生成がない製造法の開発が望まれていた。長鎖アルキル基を有するポリシロキサンが、正確な構造で、しかも原料、触媒等の残存、副生成物の生成を抑えて製造できれば、化粧品原料、離型剤、潤滑剤、熱媒などの広い用途に使用でき、新たに複数の機能を付与することが可能である。本発明の目的は、このような長鎖アルキル基を有するポリシロキサンの製造法を提供することにある。

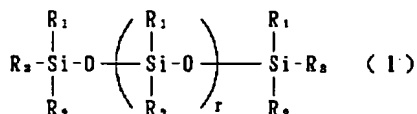
## 【0005】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、エチレンのリビング重合の後に得られるリビングポリエチレンに環状シロキサンを反応させ、さらに環状シロキサン、末端に水酸基を有する鎖状シロキサン又はこれらの混合物を触媒存在

下、重合することにより、末端に長鎖アルキル基を有するポリシロキサンを再現性よく合成できることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、下記工程(1)、(2)、(3)及び(4)をこの順に行うことを特徴とする式(1)で表される分子末端に長鎖炭化水素基を有する変性ポリシロキサンの製造法を提供するものである。

【0006】

【化5】



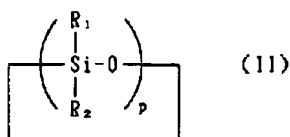
【0007】(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $(r+2)$ 個の $R_1$ 及び $(r+2)$ 個の $R_2$ は同一でも異なってもよい。 $R_3$ は平均炭素数16から60の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基であり、 $r$ は0以上の数である。)

(1) 炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤を用いてエチレンをリビングアニオン重合させる工程。

(2) 上記工程(1)で得られたリビングポリエチレンに式(II)で表される環状シロキサンを反応させ、必要に応じて酸処理によりシラノール化して、式(III)で表される分子片末端にシラノール基あるいはシラノレート基を有する変性ポリエチレンを得る工程。

【0008】

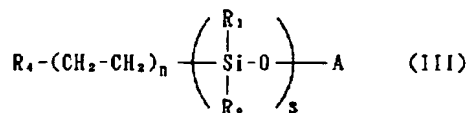
【化6】



【0009】(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $p$ 個の $R_1$ 及び $p$ 個の $R_2$ は同一でも異なってもよい。 $p$ は3～7の数である。)

【0010】

【化7】



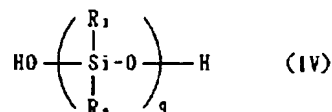
【0011】(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は式(II)と同じ意味を示し、 $s$ は1～7の数を示す。 $R_4$ は炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキル基であり、 $A$ は水素又はリチウムであり、 $n$ は1～300の数である。)

(3) 上記工程(2)で得られた式(III)で表される変性ポリエチレンと、前述の式(II)で表される環状シロキサン、次式(IV)で表される両末端に水酸基を有する鎖状シロキサン又はこれらの混合物を酸触媒又は塩基触媒存

在下、平衡化重合する工程。

【0012】

【化8】



【0013】(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数1～6のアルキル基を示し、 $q$ 個の $R_1$ 及び $q$ 個の $R_2$ は同一でも異なってもよい。さらに、式(II)における $R_1$ 、 $R_2$ とは同一でも異なってもよい。 $q$ は1以上の数である。)

(4) 上記工程(3)で得られた生成物を中和、脱水する工程。

【0014】以下に本発明の製造法についてさらに詳しく説明する。工程(1)は、炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキルリチウム／3級ジアミン系開始剤によるエチレンのリビングアニオン重合を行う工程である。このリビングアニオン重合においては、脂肪族炭化水素溶媒が用いられる。かかる溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等が挙げられる。

【0015】炭素数1～6の直鎖又は分岐のアルキルリチウムとしては、メチルリチウム、エチルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、 $sec$ -ブチルリチウム、イソブチルリチウム等が挙げられる。3級ジアミンとしては、二つの窒素間の炭素数が2ないし3個のものが好適に用いられ、2個のものが特に好ましい。かかるジアミンの具体例としては、テトラメチルエチレンジアミン、ジピペリジノエタン、ジピロリジノエタン、スバルテイン等が挙げられる。これら3級ジアミンは通常アルキルリチウムに対して0.1～10当量用いられる。アミンの使用量が0.1当量より少ないと重合が非常に遅くなり、10当量を超えるとリビング末端が失活し、目的の分子量に到達しない。

【0016】上記アルキルリチウム及び3級ジアミンを含む溶液にエチレンを導入することで、エチレンのリビング重合を行う。エチレンの導入圧力には特に制限はないが、 $1\text{ kg/cm}^2 \sim 100\text{ kg/cm}^2$ が適当である。 $1\text{ kg/cm}^2$ 未満の低圧においては重合反応が遅すぎ、経済的ではない。一方、 $100\text{ kg/cm}^2$ を超える高圧においては、重合が速すぎて反応の制御が困難である。重合温度には特に制限はないが、 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ が適当である。好ましくは $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ である。 $0^\circ\text{C}$ 未満では重合反応が非常に遅くなり、生成するリビングポリエチレンが低分子量で沈澱するため好ましくない。 $100^\circ\text{C}$ を越えるとリビング末端の失活が生じるため好ましくない。重合時間は、重合温度、3級ジアミン濃度、エチレン導入圧力等によって異なるが、一般に0.1時間から24時間程度である。ただし、重合熱を除去できる限りなるべく短時間であることがリビング末端の失活を防ぐ点で好ましい。これら重

5

合条件を変化させることで生成するポリエチレンの平均分子量を正確に制御することができる。

【0017】工程(2)は、上記工程(1)で生成したリビングポリエチレンに前記式(II)で表される環状シロキサンを反応させ、必要に応じて酸処理によりシラノール化して、前記式(III)で表される変性ポリエチレンを得る工程である。式(II)及び(III)において、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数1~6のアルキル基であるが、具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

【0018】式(III)において、シロキサン末端のA原子は、水素カリチウムであり、それらの混合物も含まれる。式(III)において、エチレンの重合度( $n$ )は1~300である。重合度が300を超えるものは、末端シラノール基又はシラノレート基の濃度が低すぎ好ましくない。

【0019】シロキサンユニット数( $s$ )は後に述べるように、反応させる環状シロキサンによって異なるが、最小は1ユニットであり、最大は式(II)で表される環状シロキサンのシロキサンユニット数であるが、大環状のものをを用いることによって7以上にすることも原理的には可能である。また、分子毎に $s$ は異なってもよい。

【0020】式(II)で表される環状シロキサンの添加量は、シロキサンユニットのモル量がリビングポリエチレンのモル量以上であれば特に制限はない。しかし、副反応の抑制等を考慮すればシロキサンユニットとして2倍モル以上を用いることが好ましい。式(II)で表される環状シロキサンは、十分に攪拌しながら速やかに行うのであれば、そのままあるいはその炭化水素溶液として、リビングポリエチレンの溶液に添加しても差し支えない。ただし、1つのケイ素原子に2つのリビングポリエチレンが反応するような副反応を避けるために、あらかじめ炭化水素溶媒に希釈しておいた環状シロキサンに、十分に攪拌しながら、リビングポリエチレン溶液を徐々に加えるのが特に好ましい。

【0021】反応温度には特に制限はないが、0℃~100℃が適当である。好ましくは20℃~80℃である。0℃未満ではリビングポリエチレンが沈殿するため好ましくなく、100℃を超えると副反応が生じやすくなるため好ましくない。一般にはエチレンの重合温度付近で行う。この反応は前述の温度範囲では速やかに起こるため、反応時間は数分程度で十分であるが、生成物が沈殿する場合などは数時間を必要とする場合がある。通常、30分~5時間程度行う。

【0022】この様にして得られるものは式(III)において、Aがリチウムである片末端シラノレート基変性ポリエチレンであるが、必要により中和を行い、Aが水素原子である片末端シラノール基変性ポリエチレンが得られる。中和は得られた片末端シラノレート基変性ポリエ

6

チレンに使用開始剂量に対し当量の酸を加えて中性にし、水洗によって生成した塩を除くことにより行う。ただし、固体酸を用いたときは濾過によって除去することができる。これで高収率で片末端シラノール基変性ポリエチレンが合成できるが、場合によっては再沈殿等の精製を行うこともできる。

【0023】この反応の生成物はほとんどがポリエチレン末端にシロキサンユニットを1~7個有するシラノール又はシラノレートであるが、反応条件等によってはその脱水カップリング物が副生することがある。このカップリング物は次の工程にてシラノールと同様の反応を行うため、合成上、特に問題にはならないが、必要により加水分解等を行って、2分子のシラノール又はシラノレートに分解しても良い。

【0024】工程(3)は、上記工程(2)で合成した式(II)で表される変性ポリエチレンと、前記式(II)で表される環状シロキサン、前記式(IV)で表される両末端に水酸基を有する鎖状シロキサン又はこれらの混合物とを、酸触媒又は塩基触媒存在下、平衡化重合する工程である。式(IV)において、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数1~6のアルキル基であるが、具体的には式(II)の場合と同じである。また $q$ は1以上の数であれば特に制限はないが、粘度、反応溶媒への溶解性から、好ましくは1~3000である。

【0025】生成するポリシロキサンの分子量には制限はないが、上記工程(2)で合成した式(III)で表される変性ポリエチレンと式(II)で表される環状シロキサン及び/又は式(IV)で表される両末端に水酸基を有する鎖状シロキサンとの仕込モル数によって、その分子量を任意に決めることができる。また、触媒の具体例としては、酸触媒として、硫酸等の無機酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸、イオン交換樹脂等の固体酸等が好適に用いられる。塩基触媒としては、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化テトラアルキルアンモニウム、水酸化テトラアルキルアンモニウムと環状シロキサンより調製したシラノレート等が好適に用いられる。触媒の添加量には特に制限はないが、シロキサンユニットのモル数に対して、0.01~1モル%程度で十分である。

【0026】また、本工程においては、触媒の溶解性あるいは原料同士の相溶性を上げるために、適宜溶媒を加えてもよい。かかる溶媒の具体例としては、トルエン等の芳香族炭化水素、オクタン等の脂肪族炭化水素等がある。反応温度には特に制限はないが、20℃~300℃が適当である。好ましくは60℃~200℃である。20℃未満では反応系が不均一になり、300℃を超えると環状シロキサン等の副生成物が生じやすくなるため好ましくない。反応時間は仕込みの原料の量、温度等の反応条件によってかなり異なるが、通常、8時間~7日間程度で行われる。

【0027】工程(4)は、工程(3)で得られた生成物の中和、脱水を行う工程である。上記工程(3)まででは末端に酸あるいは塩基触媒の残存したポリシロキサンが生成している。そのため、中和を行い、触媒の残存した末端をすべて中性のシラノールにする。本工程では触媒量から算定した塩基あるいは酸を加えて中性にする。ここで、不溶の塩が生ずる場合、水洗を行うことにより容易に除くことができる。ただし、固体酸を用いたときは濾過によって、塩基として水酸化テトラアルキルアンモニウムを用いたときには加熱分解処理によって除去することもできる。ここで生成したシラノールを脱水管を取付けた装置によって加熱、脱水を行い、カップリング反応を起こさせ、生成物を得る。脱水反応はポリシロキサンが低分子量であり、粘度が低いときはニートで行われるが、粘度が高いときはトルエン等の炭化水素溶媒中で還流させて脱水する。生成物は溶媒を留去して得られるが、場合によっては再沈殿等の精製を行う。

【0028】このようにして式(1)で表される分子末端に長鎖炭化水素基を有するポリシロキサンが得られる。式(1)において、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数1~6のアルキル基を示すが、具体的には上記(II)及び(III)の場合と同じである。

【0029】式(1)において、 $R_3$ は平均炭素数16から600の直鎖又は分岐の飽和炭化水素基を示すが、好ましくは平均炭素数27~300、さらに好ましくは平均炭素数27~100である。平均炭素数が16未満であると、生成物はオイル状となり、閉塞性、炭化水素系原料との相溶性に乏しい。また600を超えると、ポリシロキサンの効果が出なくなり、極性基剤との相溶性、耐熱性、配合品の光沢などがなくなる。 $R_3$ で示される分岐の飽和炭化水素基としては、長鎖アルキル基の末端から数えて5番目までの炭素原子において、炭素数1~5の短鎖の分岐を持つものが挙げられる。分岐の具体例としては、2-メチル基、3-メチル基、2,2-ジメチル基等が挙げられる。これらの末端の分岐鎖は、アルキル基鎖長の短い場合には生成物の融点を下げる効果があるが、その他の物性に対しては何ら影響を与えない。

【0030】式(1)において、 $r$ は0以上の数であるが、好ましくは3000以下、更に好ましくは2000以下の数である。 $r$ が3000を超えると長鎖アルキル基の効果がでなくなり、潤滑性、閉塞性がなくなる。また、溶解時の粘度が高くなりすぎて、混和性も乏しくなる。

#### 【0031】

【実施例】以下に実施例を用いて更に詳しく本発明を説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されない。

#### 【0032】実施例1

窒素置換した1リットルのオートクレーブに乾燥シクロヘキサン 400ml、テトラメチルエチレンジアミン 3ml、 $n$ -ブチルリチウム(1.6モル/リットル) 12.5ml (0.02モル)を仕込み、反応系の温度を30℃、エチレンガス導

入圧力を2kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら、エチレンガスを8.2リットル導入してリビング重合を行った。その後、エチレンガスを除去し、窒素置換した。あらかじめ、1リットルのナスフラスコにオクタメチルシクロテトラシロキサン11.8g、乾燥シクロヘキサン10ml溶液を用意しておき、前述の重合混合物を窒素気流下、滴下した。滴下終了後、30℃で1時間反応させた後、反応混合物を2リットルのメタノールに投入した。1時間攪拌した後、減圧濾過にて生成した固体を集め、50℃のオープンにて真空中に24時間乾燥し、白色ワックス状固体を得た。生成物の収量は12.0g、GPC分析(Waters社製、オルトジクロロベンゼン、135℃、ポリエチレン標準サンプルで校正)の結果、数平均分子量は610、分子量分布は1.03であった。<sup>1</sup>H-NMR分析(Bruker社製、200MHz、クロロホルム-d、50℃、標準はTMSを用いた。)の結果、-0.05ppm(シングレット)にシリル基に結合しているメチル基、0.4ppm(トリプレット)にシリル基に結合しているメチレン基、0.8ppm(トリプレット)に開始末端メチル基、1.2ppm付近に主鎖のメチレン基のシグナルが観察された。各々のシグナルの積分比から、末端シラノール基導入率99%であることがわかった。また、シロキサンユニットの導入数はポリエチレン末端当たり平均1.4個であった。

【0033】次にコンデンサを取付けた1リットルのセバラブルフラスコに、上記で合成した末端シラノール基変性ポリエチレン12.0g、オクタメチルシクロテトラシロキサン88g、トルエン 100mlを入れ、トルエンが還流するまでオイルバス上で加熱した。全ての原料が均一に溶解したところで水酸化カリウム0.01gを加え、そのまま48時間還流を続けた。その後、1Nアルコール性塩酸溶液0.18mlを加え、十分に攪拌を行った。水を加え、pHが7であることを確認し、水によって生成した無機塩を抽出した。加熱したまま水洗を三度行い、コンデンサの代わりにディーンスターク管を取付け、完全に脱水するまでトルエン還流を行った。トルエンを留去し、脆いゴム状の白色ワックスを得た。生成物の収量は96gであった。GPC分析(Waters社製、オルトジクロロベンゼン、135℃、ポリスチレン換算)の結果、重量平均分子量は18600、分子量分布は2.03であった。<sup>1</sup>H-NMR分析(Bruker社製、200MHz、クロロホルム-d、50℃、標準はTMSを用いた。)の結果、-0.05ppm(シングレット)にシリル基に結合しているメチル基、0.4ppm(トリプレット)にシリル基に結合しているメチレン基、0.8ppm(トリプレット)に開始末端メチル基、1.2ppm付近にポリエチレン鎖のメチレン基のシグナルが観察された。各々のシグナルの積分比から、ポリエチレン部分とシロキサン部分の重量比は10:90であることがわかった。

#### 【0034】比較例1

コンデンサを取付けた1リットルのセバラブルフラスコ

に、末端ハイドロジェン変性ポリシロキサン（チッソ（株）製、PS542、 $M_w=17500$ ）94gとダイアレン30（三菱化成（株）製： $C_{30}$ 以上の $\alpha$ -オレフィン混合物（平均 $C_{30}$ のものを使用））6g、トルエン 100mlを仕込み、塩化白金酸を白金換算で100ppm加え、80℃で24時間反応させた。再沈澱精製後、やや褐色の柔らかいワックスを得た。収量は96g、 $^1H-NMR$ 分析、IR分析の結果、末端ハイドロジェン残存率は10%、オレフ\*

\*インの残存率は5%であった。

【0035】比較例2～4

ダイアレン30の仕込量、反応条件を表1に示すように変化させた以外は比較例1と同様の方法で行った。合成結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	ダイレン30 (g)	反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	末端ハイドロジェン 残存率 (%)	オレフィン 残存率 (%)	外観、性状
比較例2	7	80	24	2	15	淡褐色 ワックス
比較例3	7	100	160	1	14	淡褐色 ワックス
比較例4	8	100	160	0	32	淡褐色 ワックス

【0037】実施例2～3

※に表3に示す。

開始剤を表2に示すように変更した以外は実施例1と同様の方法で行った。合成結果を、実施例1の結果とともに※

【0038】

【表2】

実施例	エチレン重合条件			
	アルキルリチウム (濃度、溶液)	使用量 (ml)	3級ジアミン	使用量 (ml)
1	n-ブチルリチウム (1.6Mシクロヘキサン)	12.5	テトラメチルエチレンジアミン	3
2	sec-ブチルリチウム (1.3Mシクロヘキサン)	15.3	1,2-ジビペリジノエタン	3
3	tert-ブチルリチウム (1.7Mペンタン)	11.8	スバルテイン	3

【0039】

★ ★【表3】

実施例	末端シラノール変性ポリエチレンの合成結果					ポリシロキサンの合成結果				
	数平均分子量	分子量分布	収量 (g)	末端シラノール基導入率 (%)	末端シロキサン数 (個/分子)	収量 (g)	重量平均分子量	分子量分布	約1/2部分とシロキサン部分の重量比	外観、性状
1	610	1.03	12.0	99	1.4	96	18600	2.03	10:90	脆いゴム状
2	612	1.05	11.8	99	1.2	95	18600	2.1	11:89	脆いゴム状
3	610	1.05	12.1	99	1.5	96	18600	2.1	10:90	脆いゴム状

【0040】実施例4～5

エチレンの導入量、重合温度、末端シラノール変性ポリエチレン仕込量、オクタメチルシクロテトラシロキサンの仕込量、ポリシロキサンの重合条件を表4～5のよ

うに変化させた。実験操作、手順は実施例1と同様に行った。ただし、実施例5についてはエチレンの重合は高耐圧性のステンレス製オートクレーブを用いた。末端シラノール変性ポリエチレンの合成結果を表4に、ポリシ

ロキサン<sup>®</sup>の合成結果を表5に、それぞれ実施例1の結果 \*【0041】  
とともに示す。 \* 【表4】

実施例	エチレン重合条件		末端シラノール変性ポリエチレンの合成結果			
	エチレン 導入量 (g/100g)	重合温度 (℃)	数平均 分子量	収 量 (g)	末端シラノール 基導入率 (%)	末端シラノール 数 (個/分子)
4	4.0	20	370	7.1	100	1.2
1	8.2	30	610	12.0	99	1.4
5	50.0	70	3050	59.8	89	1.0

【0042】 ※ ※【表5】

実施例	ポリシロキサン重合条件				ポリシロキサンの合成結果				
	末端シラノール 変性ポリエチレン 仕込量 (g)	オクタメチル シクロテトラ シロキサンの 仕込量 (g)	重合温度 (℃)	重合時間 (時間)	収 量 (g)	重量平均 分子量	分子量 分 布	ポリエチレン部分とシロキサン部分の重量比	外観、性状
4	7.1	21	80	48	27	5400	2.7	10 : 90	粘稠液状
1	12.0	88	110	48	96	18600	2.03	10 : 90	脆いゴム状
5	59.8	238	110	160	291	18600	2.1	10 : 90	脆いゴム状

【0043】 実施例6～7

★実施例1の結果とともに表6に示す。

末端シラノール変性ポリエチレン及びオクタメチルシク

【0044】

ロテトラシロキサンの仕込量を表6に示すように変更し 30 【表6】

た以外は実施例1と同様の方法で行った。合成結果を、★

実施例	ポリシロキサン仕込条件		ポリシロキサンの合成結果				外観、性状
	末端シラノール 変性ポリエチレン 仕込量 (g)	オクタメチル シクロテトラ シロキサンの 仕込量 (g)	収 量 (g)	重量平均 分子量	分子量 分 布	ポリエチレン部分 とシロキサン部分 の重量比	
6	12.0	10	21	2100	1.8	51 : 49	ワックス状
1	12.0	88	96	18600	2.03	10 : 90	脆いゴム状
7	1.2	99	97	175200	2.7	2 : 98	粘稠液状

【0045】

【発明の効果】 本発明により、分子末端に長鎖アルキル基を有するポリシロキサンを高収率で得ることができる。特に本発明で得られるポリシロキサンは分子末端の長鎖アルキル基をエチレンのリビングアニオン重合によ

って得ているため、アルキル基の鎖長の制御が精密で、高分子量化も容易である。従って、期待する物性の付与が容易である。また、除去の容易な触媒を用いており、原料や中間体の残存も極めて少ないことから、生成物の安全性が高い。